

特許公報

昭53-29122

⑪Int.C1.2
C 22 B 7/02
C 22 B 1/00識別記号 ⑫日本分類
10 A 2
10 A 1
10 J 11⑬内整理番号 ⑭公告 昭和53年(1978)8月18日
6810-42
6567-42
6813-42
発明の数 1

(全 6 頁)

1

⑮平電炉製鋼ダスト等からの有価金属回収方法

⑯特 願 昭49-6933
⑰出 願 昭49(1974)1月12日
公 開 昭50-101202
⑱昭50(1975)8月11日⑲発明者 宮下毅
安中市安中3の15の5
同 小野俊太郎
同所
同 寺分公一
高崎市下豊岡町236⑳出願人 東邦亜鉛株式会社
東京都中央区日本橋3の12の2

㉑代理人 弁理士 千ヶ崎宣男

㉒特許請求の範囲

1. 平電炉製鋼ダスト及び類似粉鉱から亜鉛、鉛、カドミウム及び鉄を有価金属として回収する方法において、該ダクト等を水洗し、塩素、ナトリウム及びカリウムを除去する工程と、その工程で得られる水洗ダストに、コークスを加えて造粒し焼結し、亜鉛及び鉛を含む焼結鉄鉱を得る工程と、更にその工程からの焼結ガスを除塵操作して得た焼結ダストをアルカリ性の水で洗浄して弗素を除き、鉛とカドミウムを含む非鉄金属滓を得る工程とを含むことを特徴とする平電炉製鋼ダスト等からの有価金属回収方法。

㉓発明の詳細な説明

本発明は、平電炉製鋼ダスト等からの有価金属回収方法に関する。より詳しく言えば、本発明は、平電炉製鋼ダスト等から亜鉛、鉛、鉄及びカドミウムを有価金属として回収するにあたり、回収を妨げる不純物としての塩素、ナトリウム、カリウム及び弗素を洗浄処理によつて除去する方法に関する。

ここに言う平電炉製鋼ダスト等とは、製鋼工場

における比較的多量の亜鉛を含む平炉ダストや電気炉ダストのほか、転炉ダストや製錬工場における高炉ダストのような比較的亜鉛含有の低いダストから還元鉄を得る処理工程で発生する比較的亜鉛含有の高い二次ダスト等の類似物をも含んでいる。これらのダストは、通常、亜鉛及び鉄を各々2.0%以上、鉛を1~10%、カドミウムを1%以下などの量で含んでいるほか1~10%の塩素、1~5%のナトリウム、0.5~2%のカリウム

㉔ 10 0.5~5%の弗素をも含んでいる。

こうした平電炉製鋼ダスト等を鉄鋼原料とするため、一部には、亜鉛、鉛等の損失を犠牲にして鉄ペレットを得ようとする還元焙燒法も考えられているが、亜鉛及び鉛の含有量が高すぎるため成功していない。又平電炉製鋼ダスト等を亜鉛の回収用原料として処理する試みも行なわれているが、これら原料中に含まれている塩素、ナトリウム、カリウム及び弗素がこれら回収金属の精製を妨げ、且つ収率を低下させるため、未だに成功していない。

結局、これら平電炉製鋼ダスト等は、これまで有功な経済的処理方法がなく、徒らに廃棄乃至堆積されるのみであった。

最近になり、漸く、亜鉛及び鉛の回収を目的として、平電炉製鋼ダストをロータリーキルン内で、硫黄及び酸化硅素の存在下で比較的低温の焙燒を行なうことにより、亜鉛及び鉛の揮発を抑えながら含有塩素を除く方法が公表された(特開昭47-27893号)。この方法は、平電炉製鋼ダス

トの積極的な利用を意図したもので、注目されるものであるが、原料となるダストが多量の低融点金属酸化物を含むだけに、多量のクリンカーを生じる危険があり、生産されるクリンカーの処理は新たな問題を提供するものと考えられる。

㉕ 本発明の処理方法は、平電炉製鋼ダスト等を原料とし、塩素、ナトリウム、カリウム及び弗素を除去して、亜鉛、鉛、カドミウムは勿論、鉄をも

有価金属として経済的に回収することを目的としており、且つこれらの処理を無公害的に行なわしめることを考慮したものであり、該ダストを水洗し沪過することにより、塩素、ナトリウム及びカリウムを除去する工程と、その工程で得られる水洗ダストをコークスと共に造粒し焼結して亜鉛及び鉄を主要成分として含む焼造鉱を得る工程と、この焼結の際の排ガスから除塵操作によつて得られる焼結ダストをアルカリ性の水で洗滌して弗素を除去して非鉄金属滓を得る工程とを含むことを特徴とする平電炉製鋼ダスト等からの有価金属回収方法である。

以下図面に示す本発明方法の実施例を示すフローシートを参照しながら本発明の構成を説明する。

本方法に用いられる平電炉製鋼ダスト等(以下15 原料ダストと呼称する)は、本来乾燥した微粉であり、好ましくは水分を添加し、水分10~15%を含むペレット状態で貯蔵あるいは運搬される。ペレットは使用時に湿式ボールミル等で粉碎され20 る。

粉碎された原料ダストは、洗浄槽内で混合攪拌される。即ち水洗される。この水洗工程は、洗浄によつて塩素、ナトリウム及びカリウムを除去することが目的であり、亜鉛等有価金属の溶出は出来るだけ抑えなければならない。又その水洗され25 るダストの凝集沈降を促進させるために水洗液は中性乃至弱アルカリ性に維持する必要がある。通常平電炉製鋼ダストの水洗液は、そのままで、pH7~12のアルカリ性となるので、アルカリ性の液については、硫酸等酸性液でpHを7~9好ましくはpH8に保持するようとする。混合水量は多いほど良く、ダストと水の接触効果からも、混合攪拌時間は長いほど良い。ダスト対水の重量比は1対5以上で水量が多いほどよいが、設備容量が大きくなるし、1対5以上の水量域では効果30 に大差がなく、実用上は1対5で十分である。ダストを繰返えし洗浄することも効果がある。

更に、水洗されるダストは微細であるが、水洗液の温度が低いと水洗ダストへの附着水が多くなり塩素等不純物の除去効率が稍々劣り沪過性はかなり低下する。発明者等の試験によれば、同一条件による常温の水洗ダストの沪過速度は60℃の水洗ダストのそれに比し約1/2である。従つて、液温は高いほどよいが、水蒸気吹込加熱が望まし

く、50~60℃が採用される。液温が60℃以上になつても、それほどの効果向上は望めず、積極的な加熱設備を設けることは、経済的には反つて得策ではない。更に又、水洗ダストの沈降沪過を促進させるために凝集剤を使用することが望ましい。用いられる凝集剤は一般にアニオン系高分子凝集剤が好適で、例えばポリアクリルアマイドとアクリル酸ソーダの高度共重合体で前記水洗液のpH7~9に適する範囲のものから選ばれる。このような凝集剤の使用により水洗ダストを沈降性及び沪過性よく分離することが出来る。このようにして得られる除去率は、塩素で95%以上、ナトリウムで85%以上、カリウムで85%以上である。又亜鉛等有価金属の溶出は零に等しい。

水洗され、沪過された水洗ダスト中の亜鉛、鉛、カドミウム鉄及び弗素をほとんど残存させたまゝである。この水洗ダストは30~40%の水分を含んでるので、ロータリードライヤー等により、適当な水分にまで乾燥される。乾燥された水洗ダストは、次に粉コースに返鉱を加えて混練造粒され、焼結機により焼結される。粉コース対ダストの混合比は1対3乃至1対10である。

焼結工程は、主として弗素及びカドミウムを焼結ガスに移行させ、亜鉛を焼結鉱中に残留させる目的で行なわれる。焼結温度が約1,300℃以上になると、焼結ガスに混入する亜鉛の量が多くなるので、この焼結温度は一般に1,300℃以下を好適とする。鉛は焼結ガスに移行させる方が後の金属分離回収に有利である場合が多いが、必須条件ではない。この焼結により、原料ダスト中の弗素及びカドミウムの80%以上を焼結ガス中に移行させることが出来る。

次に、焼結ガスはサイクロン、バグフィルター等公知の除塵装置を経由し、無害な排ガスとして大気放出され、同時に、上記原料ダスト中の弗素及びカドミウムの大部分のほか、若干の鉛及び亜鉛を含む焼結ダストが回収される。

焼結ダストは、次いでアルカリ洗浄工程に導入される。この工程は、弗素を除去し、亜鉛、カドミウム及び鉛を有価金属として含む非鉄金属滓を回収する目的をもつもので、焼結ダストは、苛性ソーダ液でpH11に調整した洗浄水と共に攪拌される。このpH値において、焼結ダスト中の弗素はその約80%以上が液中に除去され、アルカ

り洗浄滓として亜鉛、カドミウム及び鉛をほとんどそのまま含む製錬原料が回収される。この洗浄滓には、原料ダストの水洗工程で除去を免がれた塩素も含まれるが、微量であり、有価金属回収の妨げとなるものではない。

原料ダストの水洗工程からの塩素、ナトリウム及びカリウムを含む水洗液と、焼結ダストのアルカリ洗浄工程からの弗素を含む洗浄水は、それぞれあるいは混合されて公知の方法によつて、処理を施され、処理水は清浄水として放流される。例えれば、これら洗浄水を硫酸によつてpH調製し、カルシウム化合物添加による中和処理を行うことにより、弗素はカルシウム化合物として中和滓中に固定され、この中和滓の製鉄炉等への補助原料としての利用が可能となる。

本発明の方法は、以上のように、平電炉製鋼ダストのような比較的亜鉛の高いダストを原料として、水洗、焼結及びアルカリ洗浄の各工程を順次行なうことにより、有害な塩素、ナトリウム、カリウム及び弗素を除去し、有価金属を回収するものであつて、焼結滓までの段階における有価金属の回収率は、亜鉛、鉛、カドミウム及び鉄がほとんど100%となる。

本発明の方法の特色は、上記したように、水洗、焼結及びアルカリ洗浄の各工程を順次に行なうところにあり、単なる工程の組み合わせではない点にある。

原料ダスト中の塩素、ナトリウム及びカリウムは、通常の水洗によりその大部分を除去することが出来るが、同じ水洗によつてほとんどの弗素は除去することが出来ない。しかも原料ダストに含まれるこの弗素は、そのままではアルカリ洗浄によつても全く除去出来ない。更に、こうした洗浄過程において、塩素や弗素などの有害成分を溶出させねばならないが、他の有価金属の溶出は極力抑えなければならない。

本発明者等は、こうした難点をダストの水洗工程と、アルカリ洗浄工程との間に焼結工程を入れ、順次工程としたことによつて克服したものである。

理由は明らかではないが、原料ダストあるいは水洗ダスト中の弗素は、焼結工程における加熱処理によつて、揮発し、更に焼結ダスト中に移行する過程でその形態を変え、水溶液特にアルカリ性

水溶液に対し易溶性を示すのである。

水洗に先立ち原料ダストを焼結処理することは、ナトリウム及びカリウムをそのまま焼結鉢中に残存せることになり、当初の目的を達することが出来ない。又比較的多量の塩素及び弗素を含む腐食性焼結ガスの発生は、焼結機その他の処理設備の材料等に与える影響を考慮すれば、甚だ好ましくない。

以上のように、本発明の方法によつて、塩素ナトリウム、カリウム及び弗素を含まない焼結鉢と洗浄滓が得られるが、焼結鉢は亜鉛及び鉄を主要原料として含んでおり、若干の鉛をも含有する。亜鉛は湿式あるいは乾式方法によつて分離することが出来るが、経済的には、乾式方法によつて蒸溜亜鉛あるいは酸化亜鉛として回収するのが有利と思われる。又その残渣は鉄原料として利用出来る。例えれば、本出願人の保有する特許第459296号(特公昭40-13651号)の方法のよう、亜鉛及び若干の鉛を含む焼結鉢を堅型蒸溜炉においてコークスと共に加熱し、亜鉛を揮発酸化させて酸化亜鉛として回収し、更に若干の鉛を含む焼結鉢を電気炉等により溶融し、溶融状態において鉄と鉛を分離し別個に回収することが出来る。

洗浄滓は、亜鉛、鉛及びカドミウムを有価金属として含んでいるが、鉄をほとんど含んでいないから回収は公知の方法により容易に行ない得る。

本発明の方法は、塩素、ナトリウム、カリウム及び弗素を洗浄水中に捕捉するものであるが、その洗浄水の無害化処理は前記中和処理等のように容易であり、焼結ガスの除塵操作も公知技術の範囲内で十分になし得、更に重金属の系外洩出をほとんど零となし得るものであり、全体として無公害処理を可能とする極めて大きな意義をも有している。

35 実施例 1

第1表に示す成分の平電炉製鋼ダストを用い水洗試験を行なつた。水洗は製鋼ダスト量1kgとし、これに液温を常温及び50°～60°Cとにかけ、ダスト対水洗水の重量比を1対1, 1対2, 1対5及び1対10に変えて混合し、各々30分攪拌する方法をとつた。凝聚剤は使用していない。

水洗結果を第2表に示した。尚本試験中、混合液のpHは1.1～1.2であつた。

第 1 表

成 分	Z n	P b	C d	F e	N a	K	F	C l
%	31.49	3.0	0.05	21.17	3.2	2.1	1.0	3.05

第 2 表

ダスト/水比	液 温	水洗ダスト品位 %				除 去 率 %			
		N a	K	F	C l	N a	K	F	C l
1/1	常温	1.2	1.35	1.06	0.91	62	49	5	72
	50°~60°C	1.4	1.35	0.99	0.99	60	49	11	70
1/2	常温	1.05	1.00	1.03	0.54	70	62	7	83
	50°~60°C	0.90	0.70	0.99	0.48	74	74	11	86
1/5	常温	0.90	0.60	0.94	0.22	76	75	15	93
	50°~60°C	0.85	0.56	0.90	0.19	77	76	19	94
1/10	常温	0.90	0.48	0.89	0.16	75	80	20	95
	50°~60°C	0.75	0.40	0.87	0.10	80	83	22	97

即ち、ダスト対水比が1対5以上で塩素の除去率は90%以上で良好である。後記実施例3の場合のような焼結処理後の場合と異り、本試験における弗素の除去率は約20%以下で良くないもの又ナトリウムやカリウムの除去率は75%以上で良好と言える。尚液温を高くするとこれら除去率は稍々向上する。

実施例 2

※ 実施例1の場合と同じ製鋼ダストを用い、ダスト量200kg、ダスト対水の比を1対5、液温を50°~60°C、硫酸により液のpHを8としてダスト水洗試験を行なつた。尚本試験では、アニオン系高分子凝集剤(日本サイアナミット社製アコフロツクA150)を30ppm添加した。結果は第3表の通りであつた。

第 3 表

品名	量	Z n		P b		C d		F e	
		品位	分配	品位	分配	品位	分配	品位	分配
原料ダスト	200kg	31.49	100	30	100	0.05	100	21.17	100
水洗液	* 908ℓ	2.06	0.003	3.70	0.056	0.246	0.22	0.65	0.001
水洗ダスト	** 190kg	33.15	99.997	316	99.944	005	99.78	2228	99999

N a		K		F		C l	
品位	分配	品位	分配	品位	分配	品位	分配
32	100	21	100	10	100	305	100
62.03	88	4070	88	441	2	6584	98
0.40	12	026	12	103	98	006	2

* … 水洗ダストへの付着水 92ℓ

** … dry 重量を示す。wet 重量では282kg(水分32.6%)

分析品位は、ダストで%、液ではppmを示す。即ち、亜鉛、カドミウム及び鉄等の有価金属に

ついては水洗の影響はない。弗素もほとんどが水洗ダスト中へ残る。塩素はほとんどが水洗液中へ

溶出し、ナトリウム及びカリウムも大部分が溶出する。

実施例 3

水洗ダストを粉末コークス及び返鉱と共に造粒

焼結し、除塵装置により回収した焼結ダストを用*

*い、アルカリ洗浄試験を行なつた。取扱い焼結ダスト量を20kg、洗浄水約200ℓ、液pHは苛性ソーダにより11とし、更に液温を常温と60℃に分けて試験を行なつた。

結果は第4表の通りであつた。

第 4 表

品名	洗浄水 温 度	量	Zn		Pb		Cd		Fe	
			品位	分配	品位	分配	品位	分配	品位	分配
焼結ダスト	—	20kg	35.27	100	30.96	100	0.39	100	0.17	100
洗浄滓	常温	16.4kg	42.97	99.9	37.72	99.9	0.48	100	0.21	100
洗浄水	"	219ℓ	0.032	0.1	0.028	0.1	tr	0	tr	0
洗浄滓	60℃	16.6kg	42.45	99.9	37.26	99.9	0.47	100	0.21	100
洗浄水	"	186ℓ	0.038	0.1	0.033	0.1	tr	0	tr	0

Na		K		F		Cl	
品位	分配	品位	分配	品位	分配	品位	分配
5.63	100	23.3	100	6.17	100	1.77	100
0.34	5.0	0.14	5.0	1.30	17.3	2.07	95.8
48.8	95.0	2.02	95.0	4.85	86.1	0.03	1.7
0.28	4.2	0.12	4.4	1.75	23.5	2.32	108.8
58.0	95.8	2.40	95.6	5.2	78.4	0.01	0.6

ダスト及び滓の品位は%、洗浄水の品位はg/ℓを示す。又処理後の分配率は分析誤差、計算誤差等により合計が100%を超えることもある。

即ち処理時の液温については余り関係がなく、弗素は焼結ダスト中の約80%が洗浄水中に溶出し、ナトリウム及びカリウムも、ほとんどが溶出

した。これに対し亜鉛や鉛などの有価金属及び塩素はほとんどそのまま洗浄滓中に残留した。

図面の簡単な説明

図面は、本発明方法を取り入れた実施例を示すフ

